

5/7/10

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

CON. EP 0 893 455

011536176 **Image available**

WPI Acc No: 1997-512657/199747

Olefin polymerisation catalyst for (homo-) copolymer of olefin(s) -
comprises transition metal compounds, titanium containing catalyst,
aluminiumoxy compound, boric acid derivative, ion pair forming compound
and organic metal compound

Patent Assignee: MITSUI CHEM IND CO LTD (MITA); MITSUI CHEM INC (MITA);
MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC); MITSUI PETROCHEMICAL IND LTD (MITC)

Inventor: HAYASHI T; MATSUNAGA S; SUGIMURA K; SUZUKI Y; YOROZU K

Number of Countries: 011 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9738024	A1	19971016	WO 97JP1217	A	19970409	199747 B
JP 9278823	A	19971028	JP 9686698	A	19960409	199802
JP 9278824	A	19971028	JP 9686699	A	19960409	199802
JP 9278949	A	19971028	JP 9688658	A	19960410	199802
JP 9278950	A	19971028	JP 9688659	A	19960410	199802
EP 893455	A1	19990127	EP 97915685	A	19970409	199909
			WO 97JP1217	A	19970409	
CN 1219177	A	19990609	CN 97194688	A	19970409	199941
US 6136743	A	20001024	WO 97JP1217	A	19970409	200055
			US 98155876	A	19981007	
KR 2000005320	A	20000125	WO 97JP1217	A	19970409	200061
			KR 98708036	A	19981009	

Priority Applications (No Type Date): JP 9688659 A 19960410; JP 9686698 A
19960409; JP 9686699 A 19960409; JP 9688658 A 19960410

Cited Patents: CA 2040808; EP 454231; JP 5194636; JP 8081515

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9738024	A1	J	159	C08F-004/70	
				Designated States (National):	CA CN KR SG US
				Designated States (Regional):	DE FR GB IT NL
JP 9278823	A		34	C08F-004/70	
JP 9278824	A		29	C08F-004/70	
JP 9278949	A		31	C08L-023/00	
JP 9278950	A		30	C08L-023/00	
EP 893455	A1	E		C08F-004/70	Based on patent WO 9738024
				Designated States (Regional):	DE FR GB IT NL
CN 1219177	A			C08F-004/70	
US 6136743	A			C08F-004/653	Based on patent WO 9738024
KR 2000005320	A			C08F-004/00	Based on patent WO 9738024

Abstract (Basic): WO 9738024 A

An olefin polymerisation catalyst comprises (a) (a-1) a Group (IV) transition metal compound containing ligands having cyclopentadienyl skeletons; (a-2) a titanium catalyst containing magnesium, titanium or halogen; (b) a Group VIII or X transition metal compound of formula (I), where M = Group VIII or Group X transition metal; X1, X2 = N or P; R1, R2 = H or a hydrocarbon; m, n = 1 or 2, each satisfies the valence of X1 or X2 respectively; R3 = a group combining X1 and X2, and is selected from =C(R6)-C(R7)-, =C(R6)-C(R72)(R71)-, -C(R62)(R61)-C(R72)(R71)- and -C(R6)=C(R7)-; R6, R7, R61, R62, R71 and R72 = H or hydrocarbon, R4, R5 = H, halogen, hydrocarbon, -OR8, -SR9, -N(R10)2 or -P(R11)2; R8-R11 = alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl or organic silyl; R10, R11 can combine to form a ring. Two of R1, R2, R6 and R7 can combine to form a ring; (c) (c-1) organic Al-oxy compound; (c-2) alkyl boric acid derivative; or (c-3) a compound forming ion

pairs by reacting with transition metal compounds; and (d) organic metal compound.

ADVANTAGE - The polymer compositions have good mechanical characteristics, and heat resistance.

Dwg.0/1

Derwent Class: A17; E12

International Patent Class (Main): C08F-004/00; C08F-004/653; C08F-004/70;
C08L-023/00

International Patent Class (Additional): C08F-004/26; C08F-004/642;
C08F-004/646; C08F-004/654; C08F-010/00; C08L-023/02

?logoff

09dec01 21:33:41 User009118 Session D361.2

\$25.19 0.830 DialUnits File352

\$46.30 10 Type(s) in Format 7

\$46.30 10 Types

\$71.49 Estimated cost File352

KMKNET2 0.033 Hrs.

\$71.49 Estimated cost this search

\$71.49 Estimated total session cost 1.032 DialUnits

Logoff: level 01.11.15 D 21:33:41

* NISNET * :call cleared by request

[ms] circuit cleared

Clear PAD

Host requested clearing the call

HOST NAME?

*

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-278823

(43)公開日 平成9年(1997)10月28日

(51)Int.Cl.⁶C 0 8 F 4/70
4/642
10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 4/70
4/642
10/00

MFG

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 34 頁)

(21)出願番号

特願平8-86698

(22)出願日

平成8年(1996)4月9日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 杉 村 健 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 萬 清 隆

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 鈴木 靖 彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

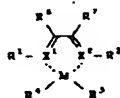
(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57)【要約】

【課題】優れた重合活性を有し、分子量分布が広いオレフィン(共)重合体を与えるオレフィン重合用触媒を提供すること。

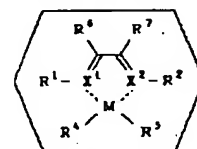
【解決手段】(A)周期表第4族の遷移金属化合物と、(B)下記一般式で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物と、(C)(C-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2)アルキルボロン酸誘導体および(C-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて(D)有機金属化合物とからなるオレフィン重合用触媒。

【化1】



(Mは周期表第8～10族の遷移金属原子、X¹ および X² は窒素原子またはリン原子、R¹ および R² は水素原子または炭化水素基、R⁶ および R⁷ は水素原子または炭化水素基、R⁴ および R⁵ はハロゲン原子または炭化水素基)

(A) 遷移金属成分

遷移金属(第4族)
遷移金属化合物

M: Pd, Ni, Pt
X¹, X²: N, P
R¹, R²: H又は炭化水素基
R⁴, R⁵: Ar又は炭化水素基
R⁶, R⁷: H又は炭化水素基

(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物
アルキルボロン酸誘導体
イオン化イオン性化合物
から選ばれる少なくとも1種

(C) 有機金属化合物

(D) 遷移金属化合物

オレフィン

【特許請求の範囲】

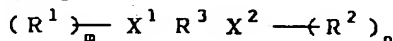
【請求項1】 (A) 周期表第4族の遷移金属化合物と、

(B) 下記一般式 (I) で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物と、

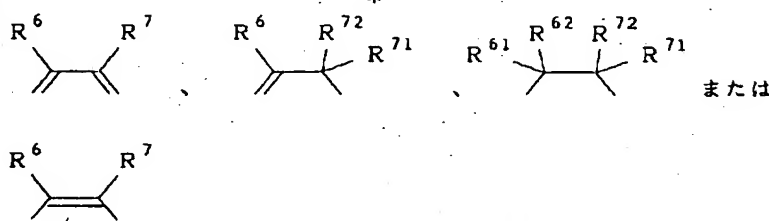
(C) (C-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2) アルキルボロン酸誘導体および(C-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、必要に応じて

(D) 有機金属化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化1】



... (I)



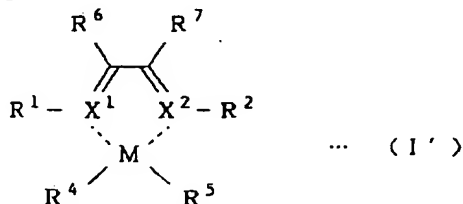
(ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{71} および R^{72} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。)を示し、

R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})$ 、または $-P(R^{11})$ ；(ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、

R^1 、 R^2 、 R^6 (または R^{61} 、 R^{62}) および R^7 (または R^{71} 、 R^{72}) は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、

【請求項2】 前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物が、下記一般式 (I') で表される化合物である請求項1に記載のオレフィン重合用触媒；

【化3】



... (I')

(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、

R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく

* (式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、

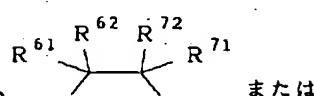
X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、

R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、

mおよびnは、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の価数を満たす数であり、

10 R^3 は、

【化2】



または

く、水素原子または炭化水素基を示し、

R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、

R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})$ 、または $-P(R^{11})$ ；(ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、

R^1 、 R^2 、 R^6 および R^7 は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、

【請求項3】 請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは高い重合活性を有し、分子量分布が広いオレフィン (共) 重合体を得られるような新規なオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 従来からエチレン重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、およびバナジウ

ム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

【0003】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノオキサン）とからなるチーグラ型触媒が知られている。

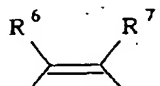
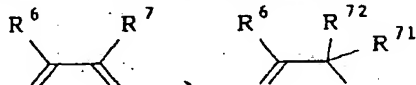
【0004】そして最近新しいオレフィン重合触媒として、ニッケル化合物またはパラジウム化合物と、アルミノキサン、イオン性化合物などの助触媒とからなるオレフィン重合用触媒が提案された（J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415）。

【0005】ところでエチレン重合体などのポリオレフィン、機械的強度、耐薬品性などに優れているため、種々の成形用材料として用いられている。しかしながら上記のようなニッケル化合物またはパラジウム化合物と、助触媒とからなる触媒は、高い重合活性を有しているが、これを用いて得られるオレフィン重合体は、分子量分布が狭く成形性が必ずしも良好ではない。このため、高い重合活性を損なうことなく、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン重合体得られるような、ニッケル化合物またはパラジウム化合物と、助触媒とからなる触媒の改良が望まれていた。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、高い重合活性を有し、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン（共）重合体得られるようなオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。

【0007】また本発明は、このような良好な性質の触*



【0012】（ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{71} および R^{72} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。）を示し、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})_2$ または $-P(R^{11})_2$ （ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。）を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^6 （または R^{61} 、 R^{62} ）および R^7 （または R^{71} 、 R^{72} ）は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。）

* 媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 周期表第4族の遷移金属化合物と、

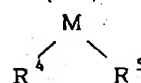
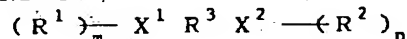
(B) 下記一般式 (I) で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物と、

(C) (C-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2) アルキルポロン酸誘導体および (C-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、必要に応じて

(D) 有機金属化合物とからなることを特徴としている。

【0009】

【化4】

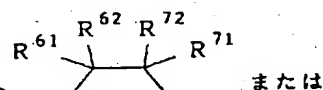


... (I)

【0010】（式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、mおよびnは、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の価数を満たす数であり、 R^3 は、

【0011】

【化5】

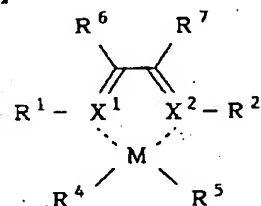


または

本発明では、前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物が、下記一般式 (I') で表される化合物であることが好ましい。

【0013】

【化6】



... (I')

【0014】（式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、 R

5

¹ および² は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、⁶ および⁷ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、⁴ および⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})_2$ または $-P(R^{11})_2$ (ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。) を示し、また⁴ および⁵ は互いに連結して環を形成していてもよく、¹、²、⁶ および⁷ は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

本発明のオレフィン重合用触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が広く、かつ2種以上のオレフィンを重合したときに組成分布が狭いオレフィン(共)重合体が得られる。

【0015】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0016】

【発明の具体的な説明】以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0017】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0018】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 周期表第4族の遷移金属化合物と、

(B) 周期表第8～10族の遷移金属化合物と、

(C) (C-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2)アルキルボロン酸誘導体および(C-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、必要に応じて

(D) 有機金属化合物とから形成されている。

【0019】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

(A) 周期表第4族の遷移金属化合物

本発明で用いられる(A)周期表第4族の遷移金属化合物は、下記一般式(II-1)で表されるシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物である。

【0020】 $M^1 L$... (II-1)

式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0021】 x は遷移金属原子 M^1 の原子価であり、遷移金属原子 M^1 に配位する配位子 L の個数を示す。 L は遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個

6

の L はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L は、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子である。

【0022】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数が1～20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【0023】上記一般式(II-1)で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換)アルキレン基、(置換)シリレン基などの2価の結合基を介して結合されていてもよい。このような2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては後述するような一般式(II-3)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0024】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子 L としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

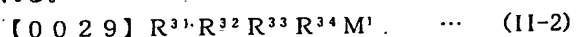
【0025】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基とし

ではヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0026】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0027】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0028】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。このような遷移金属化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(II-2)で示される。



式中、 M^1 は、前記と同様の周期律第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

【0030】 R^{31} は、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）を示し、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）、炭素原子数が1~20の（ハロゲン化）炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。

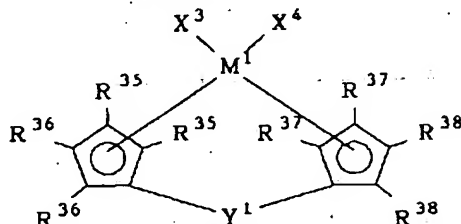
【0031】本発明では上記一般式(II-3)で示される遷移金属化合物において、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物、たとえば R^{31} および R^{32} がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物が好ましく用いられる。また、 R^{31} および R^{32} がシ

クロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である場合、 R^{33} および R^{34} はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

【0032】以下に、前記一般式(II-1)で表され、 M^1 がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルフォネート）、ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルフォネート）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルフォネート）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルフォネート）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルフォネート）、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルフォネート）、

ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0033】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は、1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロ* 10



... (II-3)

【0036】式中、M¹ は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれたとえばR³⁵とR³⁵などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。Rで示される基のうち同一のサブ

【0037】炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、前記Lと同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0038】これらの炭化水素基が結合して形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0039】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基および前記Lと同様のアルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0040】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などが挙げられる。ケイ素

*ピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0034】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換えた化合物を挙げることできる。2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物化合物としては、たとえば下記式(II-3)で表される化合物が挙げられる。

【0035】

【化7】

含有基としては、前記Lと同様のモノ炭化水素置換シリル、ジ炭化水素置換シリル、トリ炭化水素置換シリル、炭化水素置換シリルのシリルエーテル、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0041】窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0042】リン含有基としてはジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、前記Lと同様のものが挙げられる。

【0043】これらのうち炭素原子数が1~20の炭化水素基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数が1~4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0044】X³ およびX⁴ は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。

【0045】炭素原子数1~20の炭化水素基としては、前記Lと同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0046】炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素

基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基および前記1と同様のアルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0047】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、および前記1と同様のスルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられる。ケイ素含有基としては、前記1同様のケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基が挙げられる。

【0048】ハロゲン原子としては、前記1同様の基および原子を挙げることができる。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

【0049】Y¹は、炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR³⁹-、-P(R³⁹)-、-P(O)(R³⁹)-、-BR³⁹-または-A1R³⁹-（ただし、R³⁹は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である）を示す。

【0050】炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

【0051】炭素原子数が1~20の2価のハロゲン化炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

【0052】2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

【0053】2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが

挙げられる。

【0054】また、R³⁹は、前記1と同様の炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基またはハロゲン原子である。これらのうち、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基が特に好ましい。

【0055】以下に、前記式(11-3)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。エチレン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-クロロベンゼンスルフォネート)、エチレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ジメチルシリレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリ

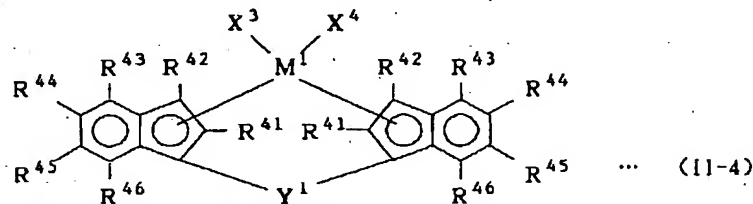
ド、イソプロピリデン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (3-tert-ブチルシクロペンタ *

*ジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0056】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。本発明では、前記式 (II-3) で表される遷移金属化合物としてより具体的には下記一般式 (II-4) または (II-5) で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0057】

【化8】



【0058】式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R⁴¹は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~6の炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基；ビニル、プロベニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0059】これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数が1~4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0060】R⁴²、R⁴³、R⁴⁵およびR⁴⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR⁴¹と同様の炭素原子数が1~6の炭化水素基を示す。R⁴³は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が6~16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

【0061】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニ

ル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、α-またはβ-ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアリール基などの炭素原子数が1~20の炭化水素基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0062】X³ およびX⁴ は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (II-3) 中のX³ およびX⁴ と同様である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましい。

【0063】Y¹ は、前記一般式 (II-3) 中のY¹ と同様である。これらのうち、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることがより好ましい。

【0064】以下に上記一般式 (II-4) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (1-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (2-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

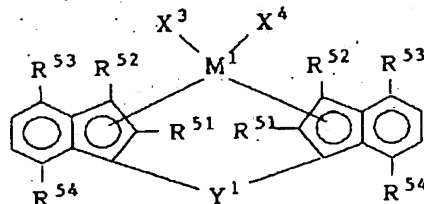
4

5

リル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジプロミド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムクロリド SO_2Me 、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムクロリド OSO_2Me 、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (o-メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (m-メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (p-メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,4-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,5-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,4,6-トリメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (o-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

クロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル
-4-(α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル-4-
(β -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル-4-(2-
-メチル-1-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル-4-
- (5-アセナフチル) インデニル)} ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル-
- (9-アントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル-4-
(9-フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-ベンチル
-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、r
ac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-ベンチル-4-(α -
ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、ra
c-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-ブチル-4-フェニル
インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
シリレンービス {1-(2-n-ブチル-4-(α -ナフチル) イン
デニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レンービス {1-(2-n-ブチル-4-(β -ナフチル) インデニ
ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
ービス {1-(2-n-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) イン
デニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レンービス {1-(2-n-ブチル-4-(5-アセナフチル) イン
デニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レンービス {1-(2-n-ブチル-4-(9-アントリル) インデ
ニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ
ンービス {1-(2-n-ブチル-4-(9-フェナントリル) イン
デニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レンービス {1-(2-i-ブチル-4-フェニルインデニル)}
ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス
{1-(2-i-ブチル-4-(α -ナフチル) インデニル)} ジ
ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-
(2-i-ブチル-4-(β -ナフチル) インデニル)} ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-
i-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) インデニル)} ジ
ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-
(2-i-ブチル-4-(5-アセナフチル) インデニル)} ジ
ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-
(2-i-ブチル-4-(9-アントリル) インデニル)} ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-
(2-i-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル)} ジ
ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-
(2-ネオベンチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-ネ
オベンチル-4-(α -ナフチル) インデニル)} ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-
ヘキシル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-ヘキシル

-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-
10
20



... (II-5)

【0069】式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R⁵¹ および R⁵² は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、具体的には、前記R⁵³~R⁵⁴と同様の原子または基が挙げられる。

【0070】これらのうちR⁵¹ は、炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0071】R⁵² は、水素原子または炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子または、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0072】R⁵³ および R⁵⁴ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~20のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロ

*n-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0065】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。さらに、これらの化合物のメソ体も同様に使用することができる。

【0066】本発明では、通常前記一般式 (II-4) で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。このような一般式 (II-4) で表される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0067】次に、一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物について説明する。

【0068】

【化9】

ピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基などが挙げられる。

【0073】これらのうちR⁵³ は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。X³ および X⁴ は、互いに同一でも異なっていてもよく、前記一般式 (II-3) 中のX³ および X⁴ と同様である。

【0074】Y¹ は、前記一般式 (II-3) 中のY¹ と同様である。以下に上記一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-

(ピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ブチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-sec-ブチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ペンチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-フェニルエチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-クロロメチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)}

ル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムメチルククロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (メタンスルフォネート)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4,6-ジ-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2,4,7-トリメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-イソプロピリデン-ビス {1-(2,4,7-トリメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0075】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。さらに、これらの化合物のメソ体も使用することができる。

【0076】これらの中で、4位にi-プロピル、sec-ブチル、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。本発明では、通常前記一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0077】上記のような一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平 4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

【0078】また、本発明では、(A) 周期表第4族の遷移金属化合物として下記式 (III-1) で表される化合物を用いることもできる。



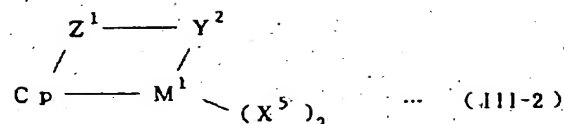
式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示す。

【0079】 L^2 は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^1 活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、 X^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

【0080】このような一般式 (III-1) で表される化合物のうちでは、下記式 (III-2) で表される化合物が好ましい。

【0081】

【化10】



【0082】式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 Cp は、 M^1 に π 結合しており、かつ置換基 Z を有する置換シクロペンタジエニル基またはその誘導体を示す。

【0083】 Z^1 は、酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、たとえば $-Si(R^{55})_2-$ 、 $-C(R^{55})_2-$ 、 $-Si(R^{55})_2Si(R^{55})_2-$ 、 $-C(R^{55})_2C(R^{55})_2-$ 、 $-C(R^{55})_2C(R^{55})_2C(R^{55})_2-$ 、 $-C(R^{55})=C(R^{55})-$ 、 $-C(R^{55})_2Si(R^{55})_2-$ 、 $-Ge(R^{55})_2-$ などである。

【0084】 Y^2 は、窒素原子、リン原子、酸素原子またはイオウ原子を含む配位子を示し、たとえば $-N(R^{52})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-P(R^{52})-$ などである。また Z^1 と Y^2 とで縮合環を形成してもよい。

【0085】上記 R^{55} は水素原子または20個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基またはそれらの組合せから選ばれた基であり、 R^{52} は炭素原子数1~10のアルキル、炭素原子数6~10のアリール基若しくは炭素原子数7~10のアラルキル基であるか、または1個若しくはそれ以上の R^{55} と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。

【0086】以下に上記一般式 (III-2) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロリド、(ベンジルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなど。

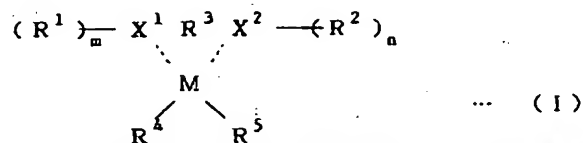
【0087】(B) 周期表第8~10族の遷移金属化合

物

本発明で用いられる (B) 周期表第 8～10 族の遷移金属化合物は、下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物である。

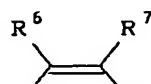
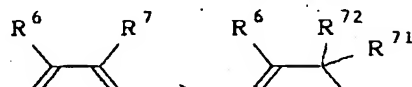
【0088】

【化11】



【0089】式中、Mは、周期表第 8～10 族の遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウム、白金である。X¹ および X² は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示す。

【0090】R¹ および R² は、互いに同一でも異なつ*



【0093】を示す。ただし、R⁶、R⁷、R⁶¹、R⁶²、R⁷¹ および R⁷² は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または前記 R¹ および R² 同様の炭化水素基を示す。

【0094】前記 R¹、R²、R⁶ (または R⁶¹、R⁶²) および R⁷ (または R⁷¹、R⁷²) は、これらのうちの 2 個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0095】R⁴ および R⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を示す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0096】炭化水素基として具体的には、前記 R¹ および R² 同様の炭素原子数が 1～20 のアルキル基および炭素原子数が 6～20 のアリール基、ベンジル基などの炭素原子数が 7～20 のアラルキル基などが挙げられる。これらのアリール基、アラルキル基には前記炭素原子数が 1～20 のアルキル基などの置換基が 1 個以上置換していてもよい。

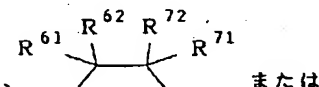
【0097】また、R⁴ および R⁵ として、-OR⁸、-SR⁹、-N(R¹⁰)₂ または -P(R¹¹)₂ で表される基も示される。R⁸～R¹¹ は、前記 R¹ および R² 同様の炭素原子数が 1～20 のアルキル基および炭素原子数が 6～20 のアリール基、シクロヘキシル基などの炭素原子数が 6～20 のシクロアルキル基；ベンジル基などの炭素原子数が 7～20 のアラルキル基；メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチ

*ていてもよく、水素原子または炭化水素基を示す。炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素原子数が 1～20 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基などの炭素原子数が 6～20 のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が 1～20 のアルキル基などの置換基が 1～5 個置換した置換アリール基などが挙げられる。

10 【0091】m および n は、互いに同一でも異なってもよく、1 または 2 であって、それぞれ、X¹ および X² の価数を満たす数である。R³ は、

【0092】

【化12】

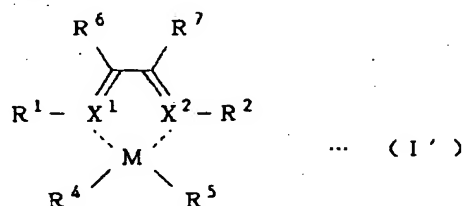


ルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基などの有機シリル基を示す。なお、上記アリール基、アラルキル基には、前記炭素原子数が 1～20 のアルキル基などの置換基が 1 個以上置換していてもよい。そして R¹⁰ 同士または R¹¹ 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。

【0098】前記 R⁴ および R⁵ は、互いに連結して環を形成していてもよい。前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物としては、下記一般式 (I') で表される化合物が好ましい。

【0099】

【化13】



40 【0100】(式中、M、X¹、X²、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶ および R⁷ は、前記一般式 (I) と同じである。)

このような一般式 (I') で表される遷移金属化合物の具体的なものとしては、次の化合物などが挙げられる。

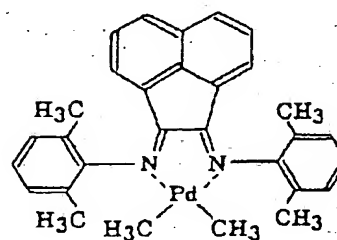
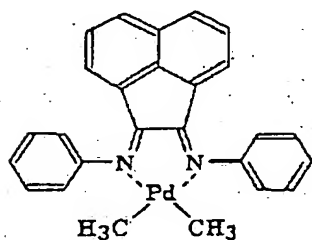
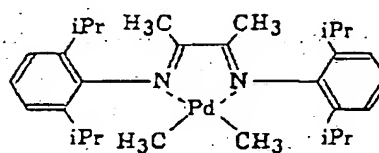
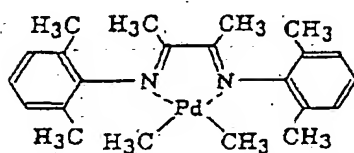
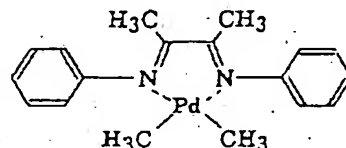
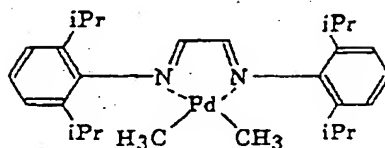
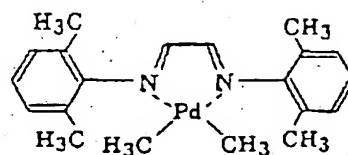
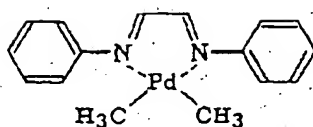
下記式中、iPr はイソプロピル基を示す。

【0101】

【化14】

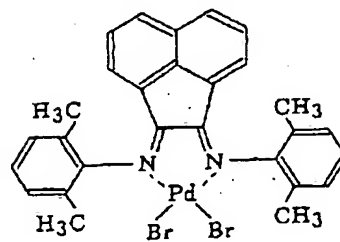
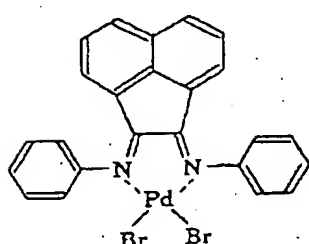
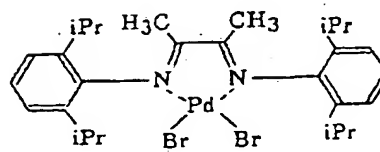
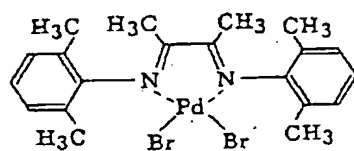
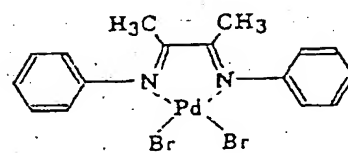
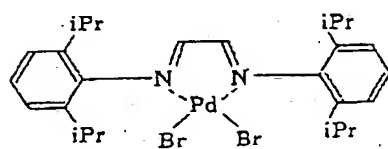
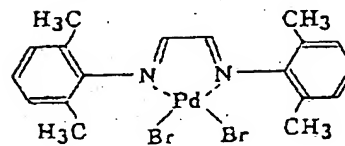
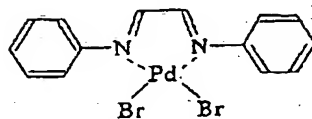
27

28



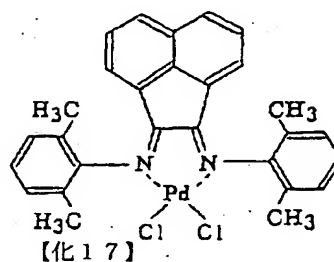
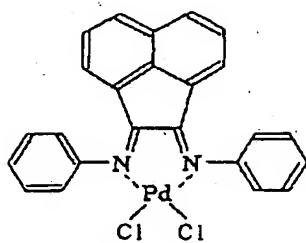
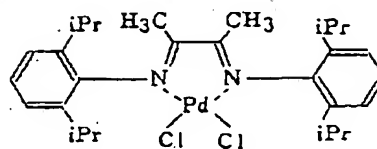
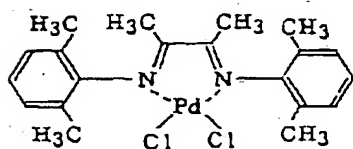
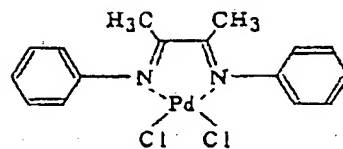
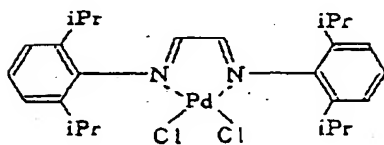
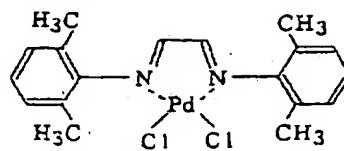
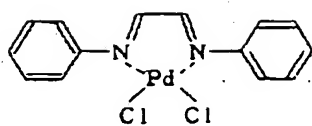
【0102】

【化15】



【0103】

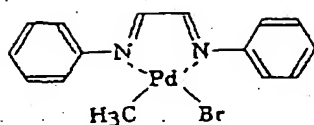
* * 【化16】



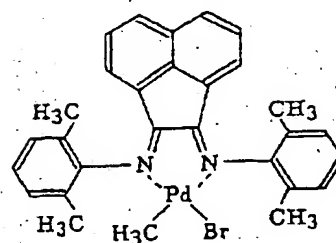
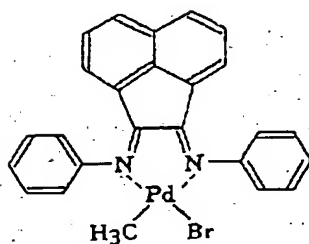
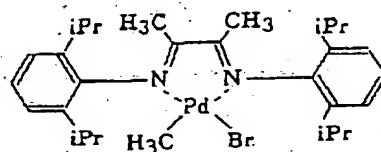
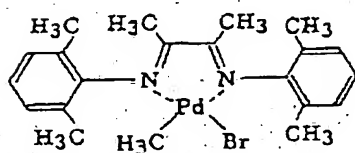
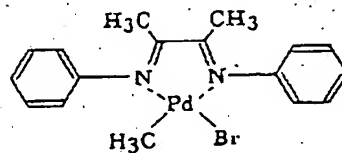
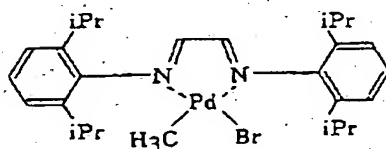
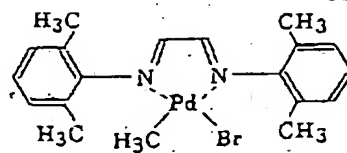
【0104】

【化17】

31



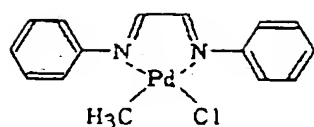
32



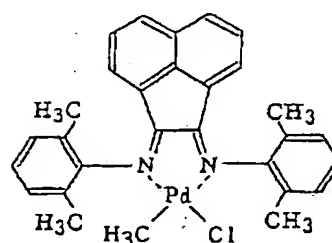
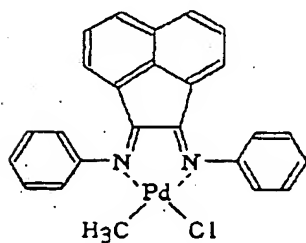
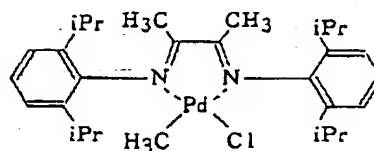
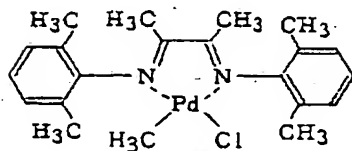
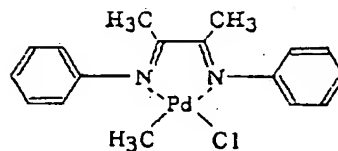
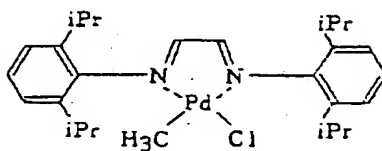
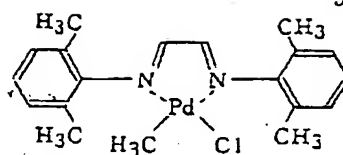
【0105】

【化18】

33

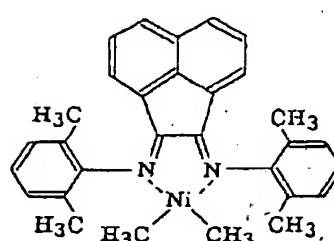
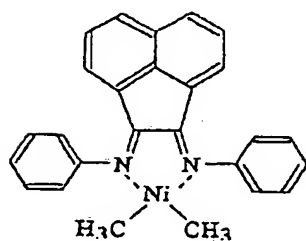
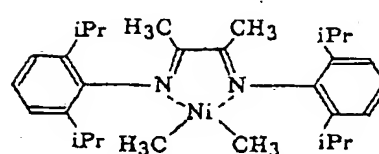
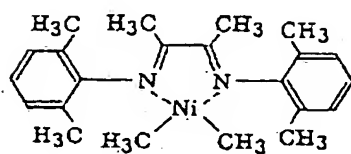
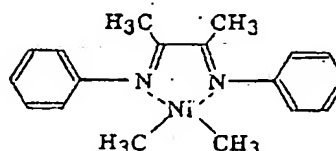
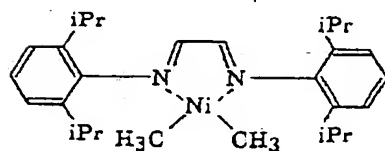
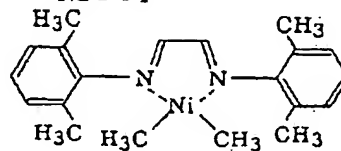
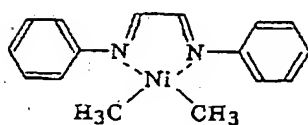


34



[0106]

[化19]

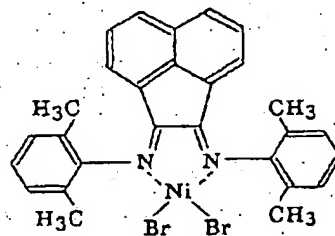
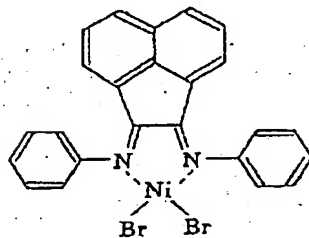
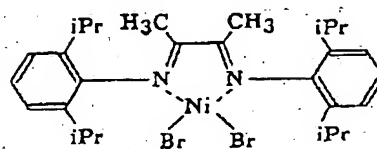
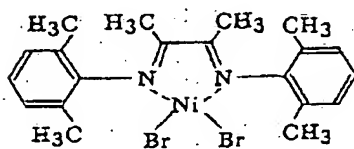
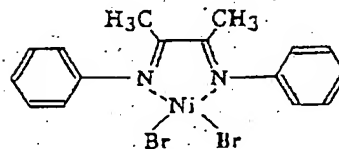
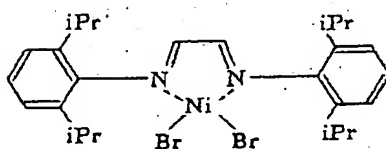
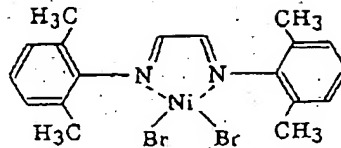
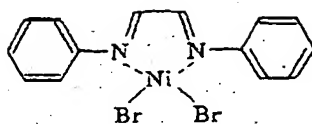


35

36

【0107】

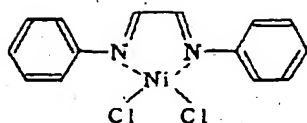
* * 【化20】



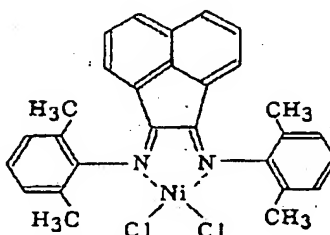
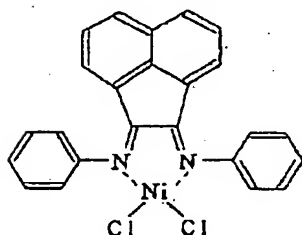
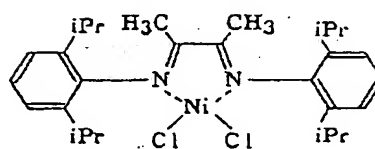
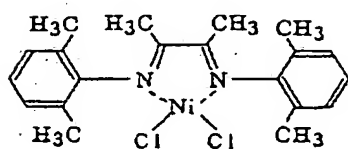
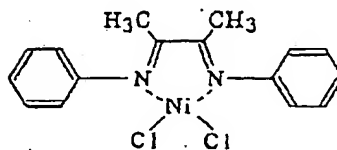
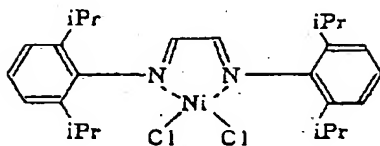
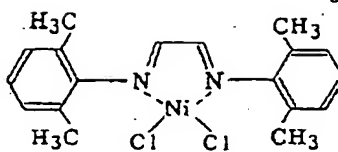
【0108】

【化21】

37

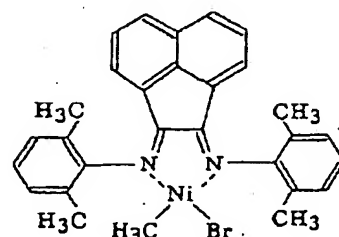
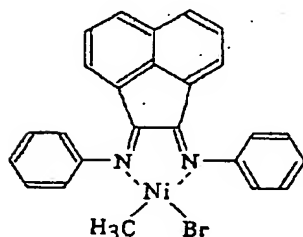
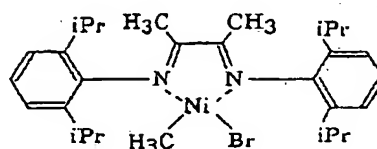
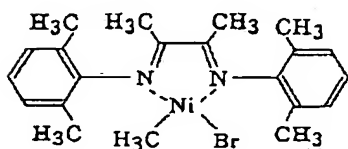
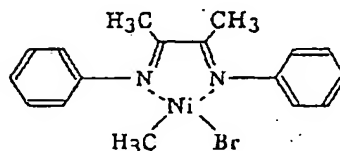
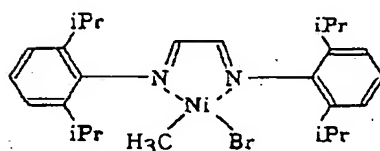
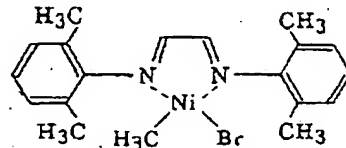
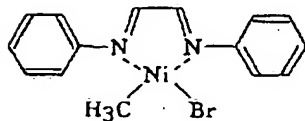


38



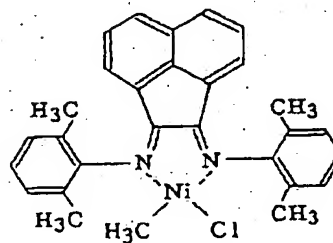
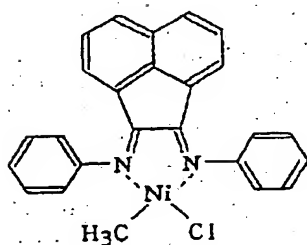
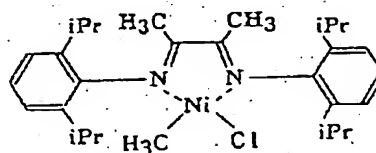
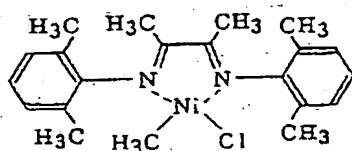
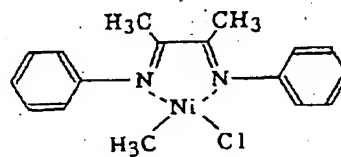
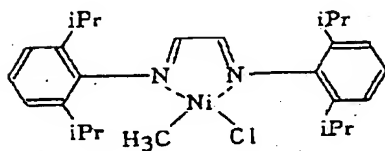
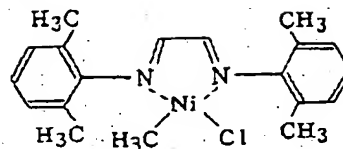
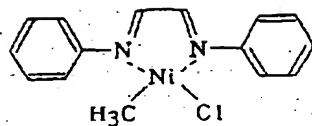
【0109】

【化22】



【0110】

* * 【化23】



【0111】上記以外にも、前記一般式(I')で表される遷移金属化合物として、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった化合物などが挙げられる。

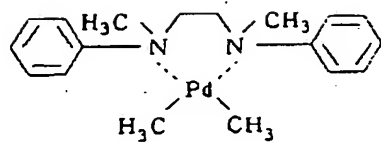
【0112】また、前記一般式(I)で表される化合物

としては、上記以外に次の化合物などが挙げられる。下記式中、i-Prはイソプロピル基を示す。

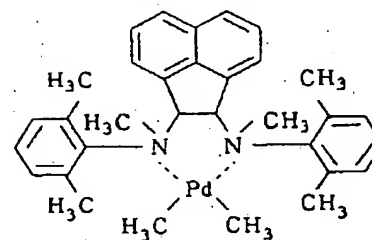
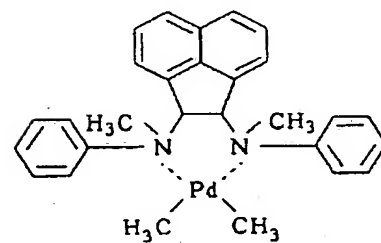
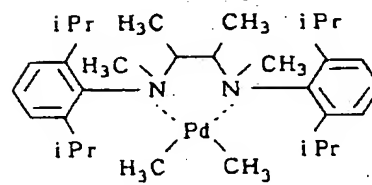
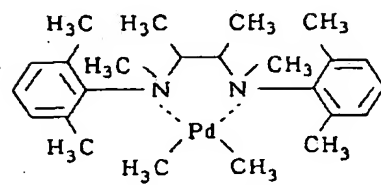
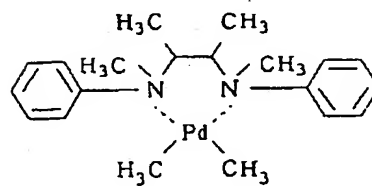
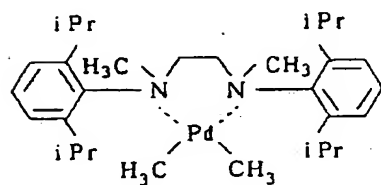
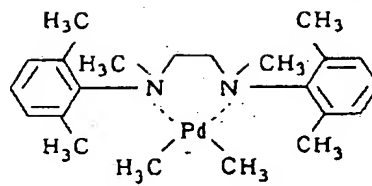
【0113】

30 【化24】

41



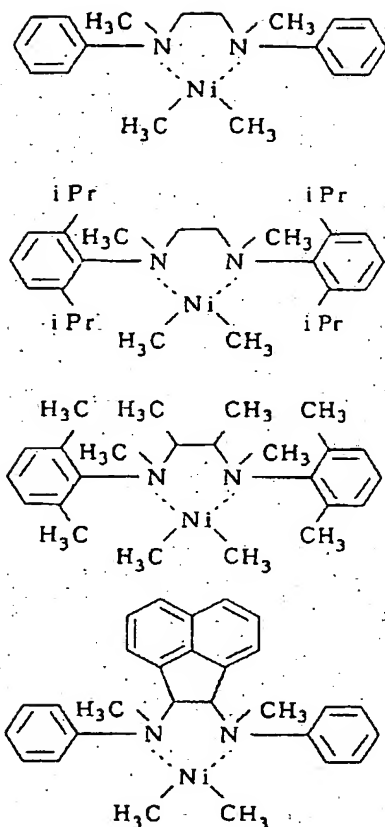
42



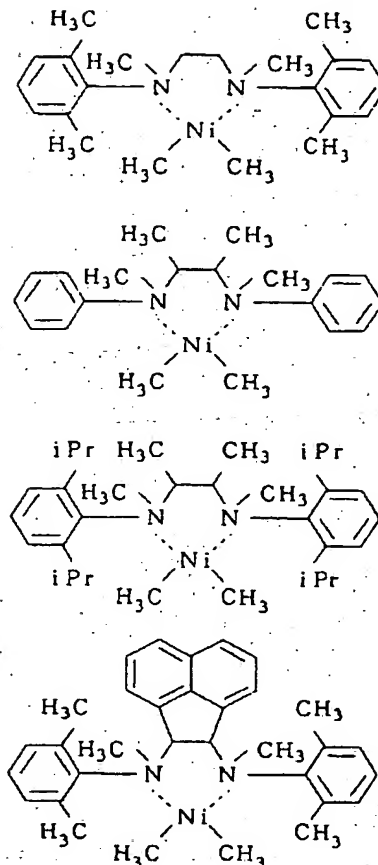
【0114】

【化25】

43



44



【0115】上記以外にも、前記一般式(1)で表される遷移金属化合物として、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった化合物などが挙げられる。

【0116】上記のような遷移金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(C-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(C-1)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0117】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸

気を用いる方法。

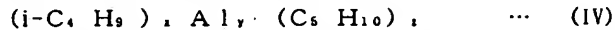
(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0118】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0119】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミ

ニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0120】これらのうち、トリアルキルアルミニウム*



(式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0122】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0123】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

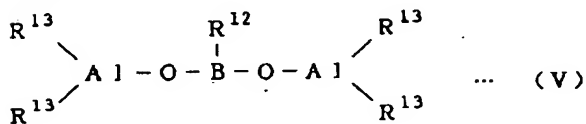
【0124】上記のような(C-1)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(C-2) アルキルボロン酸誘導体

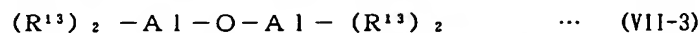
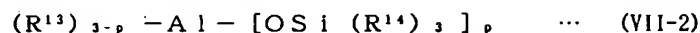
本発明で用いられるアルキルボロン酸誘導体(C-2)としては、下記一般式(V)で表される化合物などが挙げられる。

【0125】

【化26】



※



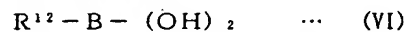
(式中、Yは、水素原子またはハロゲン原子、 R^{14} は、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基、 p は $0 \leq p < 3$ であり、 R^{13} は、前記と同じ基を示す。)

*ム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0121】

※【0126】式中、 R^{12} は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。 R^{13} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シロキシ基、低級アルキル基置換シロキシ基または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0127】前記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸誘導体(B-2)は、下記一般式(VI)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 R^{12} は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

【0128】前記一般式(VI)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0129】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(VII-1)、(VII-2)、(VII-3)で表される有機アルミニウム化合物などが挙げられる。

【0130】

前記一般式(VII-1)、(VII-2)、(VII-3)で表される有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ

n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0131】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0132】上記のような(C-2)アルキルボロン酸誘導体は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

(C-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物(C-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。)は、前記遷移金属化合物(A)および/または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物であり、このような化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

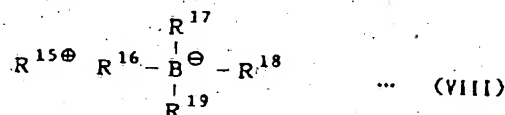
【0133】具体的には、ルイス酸としては、BR₃ (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス

(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0134】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(VIII)で表される化合物が挙げられる。

【0135】

【化27】



【0136】式中、R¹⁵としては、H⁺、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0137】R¹⁶~R¹⁹は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0138】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

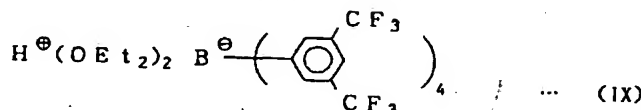
【0139】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアルキルホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0140】R¹⁵としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0141】イオン性化合物としては、下記式(IX)で表わされるホウ素化合物が好ましい。

【0142】

【化28】



【0143】(式中、Eはエチル基を示す。)

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0144】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

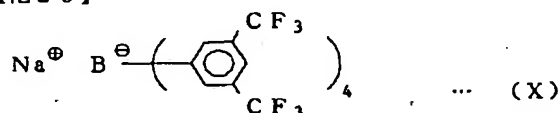
【0145】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0146】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0147】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(X)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0148】

【化29】



【0149】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14);ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)ア

ンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロデカボレートなどのアニオンの塩;トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0150】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩;トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビ

ス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0151】上記のような(C-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記周期表第4族の遷移金属化合物(A)、周期表第8~10族の遷移金属化合物(B)、(C-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2)アルキルボロン酸誘導体および(C-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)とともに、必要に応じて後述するような有機金属化合物(D)、微粒子状担体(E)などを用いることもできる。

【0152】(D)有機金属化合物

本発明で必要に応じて用いられる(D)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0153】

(D-1) 一般式 $R^a \cdot Al(OR^b)_m \cdot H_n \cdot X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0154】(D-2) 一般式 $M^2 \cdot AlR^a$

(式中、 M^2 はLi、Na、Kを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0155】(D-3) 一般式 $R^a \cdot R^b \cdot M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の

炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。)で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0156】前記(D-1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

①一般式 $R^a \cdot Al(OR^b)_m$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

②一般式 $R^a \cdot AlX_m$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

③一般式 $R^a \cdot AlH_m$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

④一般式 $R^a \cdot Al(OR^b)_m \cdot X_n$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0157】(D-1)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウム

セスキアルコキシド; R^4 2.5, $Al(OR^5)_0.5$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム; ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド; エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド; エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム; ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド; エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム; エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙

げることができる。
 【0158】また(D-1)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、
 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げる

ことができる。
 【0159】前記(D-2)に属する化合物としては、
 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、
 $LiAl(C_2H_5)_4$ などを挙げる

ことができる。
 【0160】その他にも、有機金属化合物(D)としては、一般式



(式中、x、yおよびzは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で表されるイソプレニルアルミニウムを使用することもできる。

【0161】さらにその他にも、有機金属化合物(D)としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0162】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せな

どを使用することもできる。

【0163】本発明で用いる有機金属化合物(D)としては、分岐鎖状のアルキル基を有する金属化合物が好ましく、特にイソブチル基を有する金属化合物、中でもトリイソブチル金属化合物が好ましい。また金属としてはアルミニウムが好ましく、トリイソブチルアルミニウムが最も好ましい。

【0164】このような有機金属化合物(D)はアルキル化剤として作用し、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(B)中の遷移金属(M)に結合している R^4 および/または R^5 がアルキル基以外の原子または基、たとえば塩素、臭素などのハロゲン原子; メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などの基である場合に、これらをアルキル基に置換する。このようなアルキル基置換の遷移金属化合物(B)は(C)成分、特に(C-3)成分と反応し、触媒活性の高いイオン性錯体を形成する。

【0165】また、(D)有機金属化合物は、スカベンジャーとしても作用し、水その他の不純物を系内から除去して反応系を清浄に保つので、安定的に触媒の高活性を発現させることができるという効果が得られる。この作用は遷移金属化合物(B)中の遷移金属(M)に結合している R^4 および/または R^5 がアルキル基の場合にも発現する。このため有機金属化合物(D)を、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(B)中の遷移金属(M)に結合している R^4 および/または R^5 がアルキル基である遷移金属化合物(B)と併用した場合にも、上記と同様の効果が得られる。

【0166】上記のような(D)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(E) 微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(E)微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が $10 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu m$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらの混合物、たとえば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0167】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含

【0168】このような(A)微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

【0169】さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体（A）としては、粒径が10～300 μ mの範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

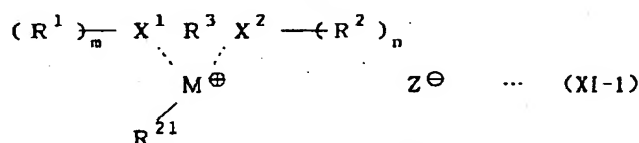
【0170】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような周期表第4族の遷移金属化合物(A)と、周期表第8~10族の遷移金属化合物(B)と、(C-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2)アルキルボロン酸誘導体および(C-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)と、必要に応じて有機金属化合物(D)、微粒子状担体(E)とからなる。

【0171】重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分 (A)、成分 (B) および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分 (A) を担体 (E) に担持した触媒成分、成分 (B) および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3) 成分 (B) を担体 (E) に担持した触媒成分、成分 (A) および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。



【0175】(式中、M、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 m 、 n は、前記一般式(1)と同じであり、 R^{21} は、炭化水素基を示し、Zは、(C-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2)アルキルボロン酸誘導体および(C-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)から形成される分子を示す。)

前記一般式 (XI-1) において R^{21} は、前記一般式 (I) の R^4 または R^5 の炭化水素基（たとえばアルキル基）であるか、または前記 (D) 有機金属化合物により導入されるアルキル基である。

【0176】前記一般式(XI-1)においてZは、成分(B)と成分(C)、必要に応じて成分(D)の接触に伴って成分(C)から形成される分子であって、たとえ

* (4) 成分 (C) を担体 (E) に担持した触媒成分、成分 (A) および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分 (A) と成分 (B) とを担体 (E) に担持した触媒成分、および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(6) 成分 (A) を担体 (E) に担持した触媒成分、成分 (B) を担体 (E) に担持した触媒成分および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。

10 (7) 成分 (A) と成分 (C) とを担体 (E) に担持した触媒成分、成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分 (B) と (C) とを担体 (E) に担持した触媒成分、および成分 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(9) 成分 (A) と成分 (B) と成分 (C) とを担体 (E) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0172】上記(1)～(9)の各方法においては、必要に応じて成分(D)を使用してもよい。また、上記の成分(E)に成分(A)および成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(E)に成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(E)に成分(A)、成分(B)および成分(C)が担持された上記の固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。

【0173】さらに、本発明では成分(B)と成分(C)、必要に応じて成分(D)とを予め接触させた後、この接触物と成分(A)とを重合器に添加してもよい。成分(B)と成分(C)、必要に応じて成分(D)を予め接触させると、下記一般式(XI-1)で表されるイオン性配位化合物が形成されると推測される。

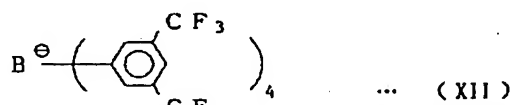
【0174】

【化 3 0】

ば前記(C-3)イオン化イオン性化合物を形成しているアニオンであり、具体的なものとしては、下記式(XII)で表されるホウ素化合物が挙げられる。

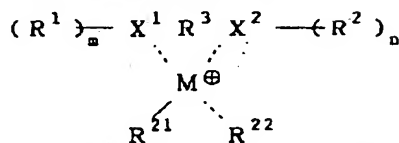
【0 1 7 7】

【化 3 1】



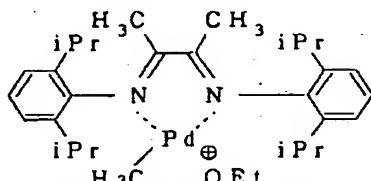
【0178】この式(XII)で表されるハウ素化合物は、前記式(IX)で表されるハウ素化合物から形成される分子である。前記以外のZとして具体的なものとしては、たとえばテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラ(フェニル)ハウ素などが挙げられる。

【0179】前記一般式 (XI-1) で表されるイオン性配位化合物には、遷移金属化合物 (B) と (C) 成分との接触に伴って (C) 成分から形成されるエーテル化合物 (エーテル分子) などが M で示される遷移金属に配位す*



【0181】(式中、M、X¹、X²、R¹、R²、m、n は、前記一般式 (I) と同じであり、R²¹ および Z は、前記一般式 (XI-1) と同じであり、R²² は、遷移金属化合物 (B) と (C) 成分との接触に伴って (C) 成分から形成されるエーテル化合物 (エーテル分子) を示す。)

前記一般式 (XI-2) において R²² で示されるエーテル化合物 (エーテル分子) の具体的なものとしては、ジメチ※

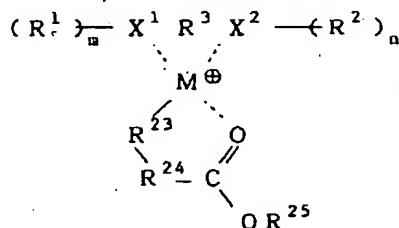


【0184】(式中、iPr はイソプロピル基、Et はエチル基を示す。)

成分 (B) と成分 (C)、必要に応じて成分 (D) を予め接触させて、前記一般式 (XI-1) または (XI-2) で表されるイオン性配位化合物を形成させるには、成分 (B) と成分 (C)、必要に応じて (D) を反応媒体中で -120 ~ +20℃、好ましくは -80 ~ -20℃ で、5 分間 ~ 100 時間、好ましくは 30 分間 ~ 5 時間の条件で反応させる。

【0185】前記反応媒体としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラルオイル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素；クロロホルム、メチレンクロリド、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが使用できる。

【0186】また、本発明では、成分 (B) と成分 (C)、必要に応じて成分 (D) を予め接触させるに際して、(メタ) アクリル酸アルキルエステルを共存させ★



【0190】(式中、M、X¹、X²、R¹、R²、m、n は、前記一般式 (I) と同じであり、Z は、前記一般式 (XI-1) と同じであり、R²³ は、炭化水素基の残基を示し、R²⁴ および R²⁵ は、(メタ) アクリル酸アルキルエステルの残基の一部を示す。)

* する場合がある。このようなイオン性配位化合物は下記一般式 (XI-2) で表される。

【0180】

【化32】

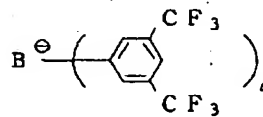


※ルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどが挙げられる。

【0182】前記一般式 (XI-2) で表されるイオン性配位化合物の具体的なものとしては、下記式で表されるイオン性配位化合物などが挙げられる。

【0183】

【化33】



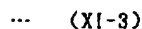
★ することもできる。この場合、(C) 成分として (C-3) イオン化イオン性化合物を使用することが好ましい。

【0187】前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどが挙げられる。

【0188】成分 (B) と成分 (C)、必要に応じて成分 (D) を (メタ) アクリル酸アルキルエステルの存在下に接触させることにより、下記一般式 (XI-3) で表されるイオン性配位化合物が形成されると推測される。

【0189】

【化34】



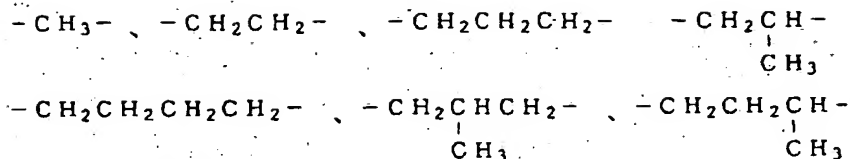
前記一般式 (XI-3) において、R²³ は、前記一般式 (I) の R⁴ または R⁵ の炭化水素基 (たとえばアルキル基の残基) であるか、または前記 (D) 有機金属化合物により導入されるアルキル基の残基である。

【0191】R²³ で示される基の具体的なものとして

は、

【0192】

*【化35】

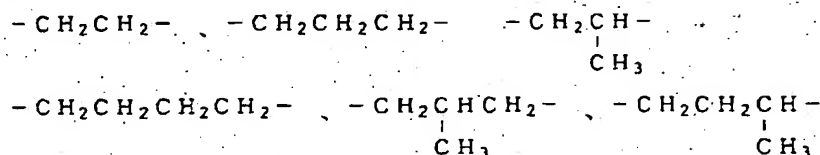


【0193】などが挙げられる。前記一般式 (XI-3) において、 R^{24} および R^{25} は、遷移金属化合物 (B) と (メタ) アクリル酸アルキルエステルとの接触にともな

※【0194】 R^{24} で示される基の具体的なものとしては、

【0195】

【化36】

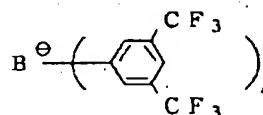
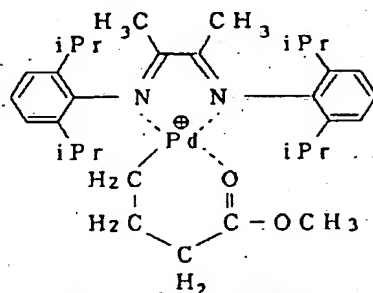


【0196】などが挙げられる。 R^{25} で示される基の具体的なものとしては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-

★【0197】前記一般式 (XI-3) で表されるイオン性配位化合物の具体的なものとしては、下記式で表されるイオン性配位化合物などが挙げられる。

【0198】

【化37】



【0199】(式中、iPrはイソプロピル基を示す。)

(メタ) アクリル酸アルキルエステルの共存下に成分 (B) と成分 (C)、必要に応じて成分 (D) を予め接触させて前記一般式 (XI-3) で表されるイオン性配位化合物を形成させるには、(メタ) アクリル酸アルキルエステルの共存下に成分 (B) と成分 (C)、必要に応じて成分 (D) を、前記と同様の反応媒体中で $-120 \sim +40^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-80 \sim 0^\circ\text{C}$ で、5分間 \sim 100時間、好ましくは30 \sim 5時間の条件で反応させる。

【0200】(メタ) アクリル酸アルキルエステルの使用量は、(メタ) アクリル酸アルキルエステルと成分 (B) とのモル比が通常0.3 \sim 3、好ましくは0.8 \sim 1.1とすることが好ましい。

【0201】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0202】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合または気相重合いずれにおいても実施

できる。液相重合において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができる。オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0203】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分 (A) は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ モルとなるような量で用いられ、成分 (B) は通常 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。また成分 (B) は、成分 (B) と成分 (A) とのモル比 [(B)/(A)] が、通常0.02 \sim 100、好ましくは0.05 \sim 50となるような量で用いられる。

【0204】成分 (C-1) および成分 (C-2) は、成分 (C-

1) または成分(C-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)および成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(C-1)/M]$ 、または、 $(C-2)/M$ が、通常10~5000、好ましくは20~2000となるような量で用いられる。成分(C-3)は、成分(C-3)と、成分(A)および成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(C-3)/M]$ が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

【0205】必要に応じて用いられる成分(D)は、成分(D)と、成分(A)および成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(D)/M]$ が、通常0.01~5000、好ましくは0.05~2000となるような量で用いられる。

【0206】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~200℃、好ましくは0~170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100kg/cm²、好ましくは常圧~50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0207】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~20の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3~20の環状オレフィン、たとえば、シクロペンテン、シクロヘブテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0208】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が広く、かつ2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン(共)重合体を得ることができる。

【0209】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で、分子量分布が広く、かつ2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン重合体を得ることができる。本発明の方法で得られたオレフィン(共)重合体は、分子量分布が広いので成形性に優れている。

【0210】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体

的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

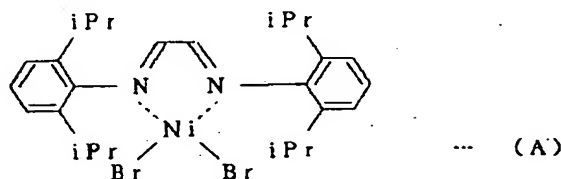
【0211】なお、本実施例において分子量分布(Mw/Mn)は、 α -ジクロルベンゼンを溶媒として、140℃においてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定して求めた。

【0212】

【実施例1】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレンとプロピレンの混合ガス(それぞれ120リットル/時間、80リットル/時間)を流通させ、25℃で10分間放置した。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを0.0005ミリモルと下記式(A)で表される遷移金属化合物を0.005ミリモルとの混合物を加え重合を開始した。エチレンとプロピレンの混合ガスを連続的に供給し、常圧下、25℃で30分間重合を行った。重合終了後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、重量平均分子量(Mw)が 1.2×10^5 であり、Mw/Mnが4.3であるポリマー14.4gが得られた。

【0213】

【化38】



【0214】

【比較例1】実施例1において、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.0005ミリモルと前記式(A)で表される遷移金属化合物0.005ミリモルとの混合物の代わりに、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのみを0.0005ミリモル用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンとプロピレンとを重合した。その結果、Mwが 1.9×10^5 であり、Mw/Mnが2.1であるポリマー8.2gが得られた。

【0215】

【比較例2】実施例1において、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.0005ミリモルと前記式(A)で表される遷移金属化合物0.005ミリモルとの混合物の代わりに、式(A)で表される遷移金属化合物のみを0.005ミリモル用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンとプロピレンとを重合した。その結果、Mwが 4.0×10^4 であり、Mw/Mnが1.8であるポリ

gが得られた。

【0216】

【実施例2】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン240mlを装入し、次いで1-オクテンを10ml装入した。これにエチレンを200リットル/時間で流通させ、25℃で10分間放置した。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを0.0005ミリモルと前記式(A)で表される遷移金属化合物を0.005ミリモルとの混合物を加え重合を開始した。エチレンガスを200リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で10分間重合を行った。重合終了後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、Mwが 1.5×10^5 であり、Mw/Mnが4.6であるポリマー3.9gが得られた。

【0217】

【比較例3】実施例3において、ビス(1,2,4-トリメチ

ルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.0005ミリモルと前記式(A)で表される遷移金属化合物0.005ミリモルとの混合物の代わりに、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのみを0.0005ミリモル用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンを重合した。その結果、Mwが 2.5×10^5 であり、Mw/Mnが2.0であるポリマー2.2gが得られた。

【0218】

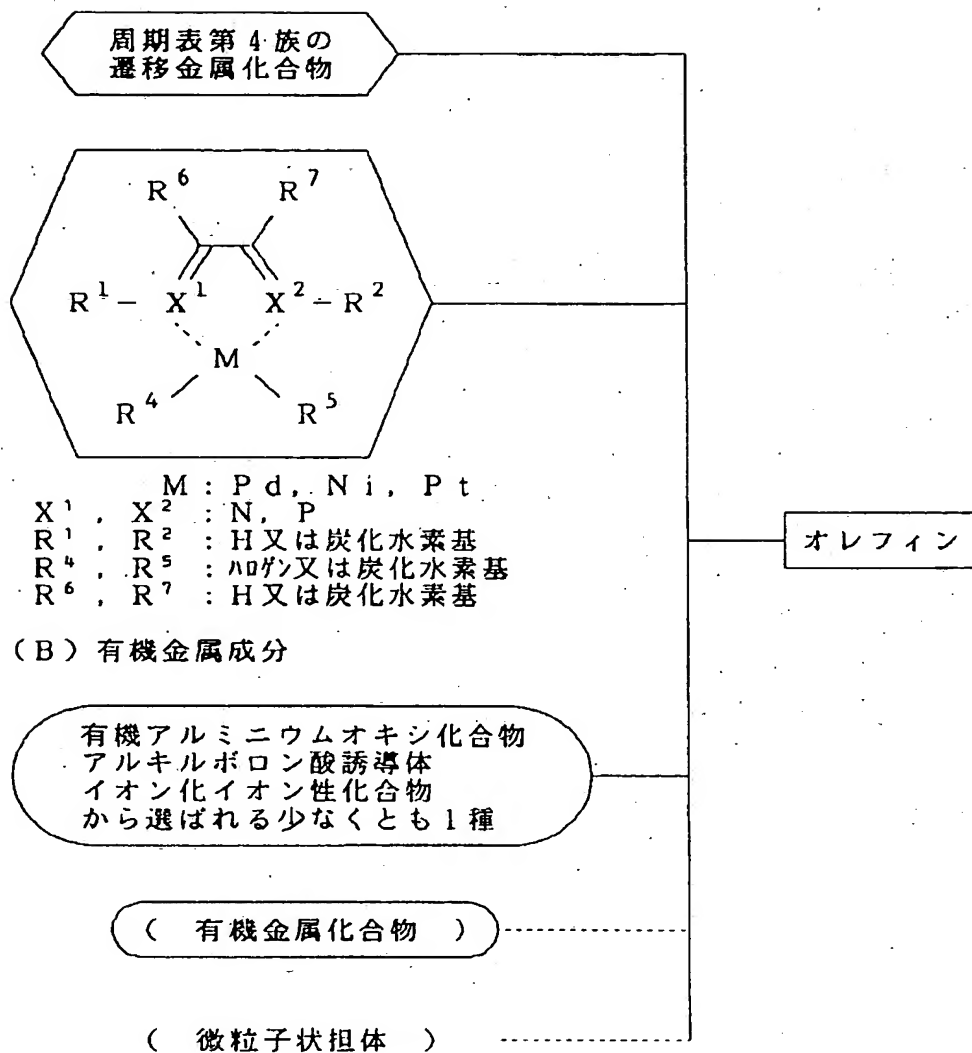
10 【比較例4】実施例3において、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.0005ミリモルと前記式(A)で表される遷移金属化合物0.005ミリモルとの混合物の代わりに、前記式(A)で表される遷移金属化合物のみを0.005ミリモル用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンを重合した。その結果、Mwが 5.2×10^4 であり、Mw/Mnが1.9であるポリマー1.8gが得られた。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】 本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程の一例を示す説明図である。

【図 1】

(A) 遷移金属成分



フロントページの続き

(72)発明者 林 哲 雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井石油化学工業株式会社内